



오존 처리 시 철 2가 이온이 자연유기물질과 트리할로메탄 저감에 미치는 영향

The effect of iron ions on the reducing of natural organic matter and THMFP in ozonation

곽연우·이슬기·장규환·홍성호*

Yeonwoo Kwak·Seulki Lee·Gyuhwan Jang·Seongho Hong*

송실대학교 화학공학과, 서울시 동작구 상도로 369, 06978

Department of Chemical Engineering, Soongsil University, 369, Sangdo-ro, Dongjak-gu, Seoul 06978, Republic of Korea

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

ABSTRACT

This study focused on natural organic matter and trihalomethane removal by ozonation with various ferrous concentration in surface water. Ozonation is more affected by injection concentration than reaction time. dissolved organic carbon removal rates in ozonation increased with the increase in ferrous concentration. The highest removal was obtained at 6 mg/L of ferrous concentration. When 1 mg/L of ferrous was added with 2 mg/L of ozone concentration, it was found to be a rapid decrease in specific ultraviolet absorbance at the beginning of the reaction because ferrous acts as a catalyst for producing hydroxyl radical in ozonation. As ozone concentration increased, trihalomethane formation potential decreased. When 2 mg/L of ozone was injected, trihalomethane formation potential was shown to decrease and then increase again with the increase in ferrous concentration.

Key words: Ferrous, Molecular size distribution, Natural organic matter, Ozonation, Trihalomethane formation potential

주제어: 철, 분자량분획, 자연유기물질, 오존산화, 트리할로메탄생성능

1. 서 론

1990년 전후에 각종 수질오염사고가 발생하면서 국내에서는 안전한 수돗물 생산을 위해 고도정수처리의 도입이 논의 되어 왔으며 1994년부터 정부의 ‘고도정수처리시설 설치사업’을 통해 단계적으로 도입되었다. 맛·냄새물질 저감, 소독부산물 저감 등의 처리가 가능한 것으로 알려진 고도정수처리기법으로는 대표적

로 오존 및 활성탄 처리 등이 있다. (Ham et al., 2012)

정수처리 시 발생하는 소독부산물(Disinfection by products: DBPs) 중 염소와 반응하여 생성되는 트리할로메탄(THMs)은 수중에 존재하는 자연유기물질(NOM; Natural Organic Matter)과 밀접한 관련을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. (Carroll et al., 2000)

NOM은 화학적 구조가 매우 복잡하고, 분자량 또한 매우 커 분석이 어려워 일반적으로 용존유기탄소(DOC

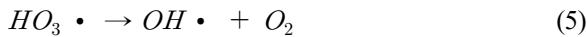
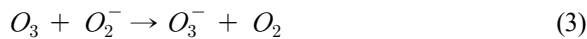
Received 21 October revised 29 November 2019, accepted 2 December 2019.

*Corresponding author: Seongho Hong (E-mail: shong@ssu.ac.kr)

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

; Dissolved Organic Carbon)로 표현하며, 수중의 NOM의 특성을 구분하는 방법은 크게 화학적인 방법과 물리적인 방법으로 나눌 수 있는데 화학적인 방법으로는 XAD-4·8 resin을 통과시키고, resin에 흡착된 유기물을 소수성 유기물로 나누고, resin을 통과한 유기물을 친수성 유기물로 분류하는 방법(Leenheer and Croue, 2003)과 물리적인 방법은 한외 여과막(Ultrafiltration Membrane)을 이용하여 분자크기 별로 나누는 방법이 있다. (Hong and Jacson, 1997).

오존은 높은 산화전위력($E^0=2.07V$)을 가지고 있기 때문에 정수처리공정에서 많이 사용되고 있으며(Le Pauloue and Langlais, 1999) 오존을 전처리 산화제로 사용할 경우 DOC 제거율을 향상시키고 트리할로메탄 생성을 저감시키는 장점을 가지고 있다. (Camel and Bermond, 1998; Farvardin and Collins, 1989) 특히 오존 분해 시 생성되는 수산화라디칼($OH\cdot$)은 더욱 강한 산화력($E^0=2.80V$)을 가지며, 비선택적인 산화 반응으로 대부분의 유기오염물질을 쉽게 산화시킬 수 있다는 이점을 가지고 있다. (Brookman, 2010; Tyre et al., 1991) 오존산화 공정에서 수산화라디칼의 발생메카니즘은 아래와 같다.



수산화라디칼을 생성해 유기물질을 빠르게 산화, 분해시키는 공정을 고급산화공정(AOPs ; Advanced Oxidation Process)이라하며 여기에는 펜톤산화법, High pH/Ozone, Ozone/H₂O₂, UV/TiO₂, 전이 금속을 이용한 catalytic ozonation 등 다양한 방법들이 연구되어 왔다. (Glaze and Kang, 1988; Gracia et al., 1998; Marcelo et al., 2014)

Table 1. Characteristics of raw water

	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)
Raw Water	3.6 ~ 6.6	2.9 ~ 3.4	0.039 ~ 0.045	7.2 ~ 7.5	54 ~ 59

본 연구에서는 오존 처리 시 전이금속 중 하나인 Fe²⁺의 존재가 자연유기물질(NOM)의 제거 및 산화에 미치는 영향을 확인하고, 트리할로메탄생성능 분석을 통하여 오존 처리 시 Fe²⁺가 자연유기물질(NOM)과 소독부산물 저감에 미치는 영향에 대해 평가하였다.

2. 연구방법

2.1 실험재료

Fe²⁺는 FeCl₂·xH₂O(Alfa Aesar, USA)를 초순수(Aquapuri 5 series, Youngin, Korea)에 용해시켜 1,000 mg/L stock solution을 만들어 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 실험에 사용된 원수는 H강에서 채수하여 사용하였고 원수의 특성은 Table 1에 정리하였다.

2.2 오존 산화 장치 및 방법

2.2.1 오존 발생 장치의 보정

오존발생장치는 코로나 방전을 이용하여 오존을 발생시키는 PC57-10(Ozonetech, Korea)을 사용하였으며 KI 적정법을 이용하여 시간에 따른 오존 발생량을 확인하였고 그 결과는 Fig. 1에 나타내었다.

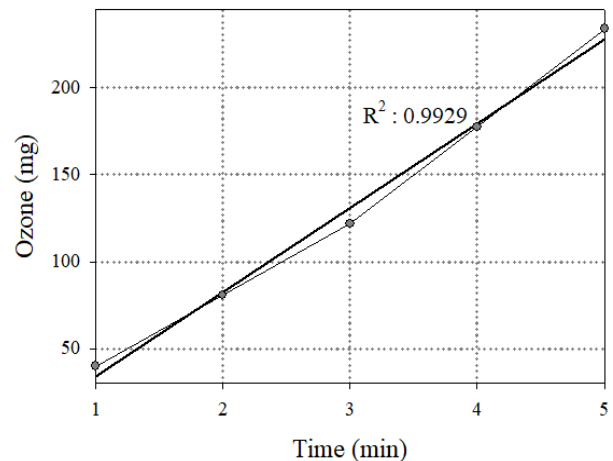


Fig. 1. Correlation of generated ozone volume with time.



2.2.2 오존 산화 반응조

오존 산화를 위하여 사용한 오존 접촉조는 아크릴로 제작한 원통형 반응기(밑넓이 200 cm², 높이 50 cm)를 사용하였으며, 오존의 용존 효율을 높이기 위하여 바닥에 diffuser를 설치하여 오존을 주입하였다. Fig. 2는 실험 장치를 나타낸 간략한 모식도이다.

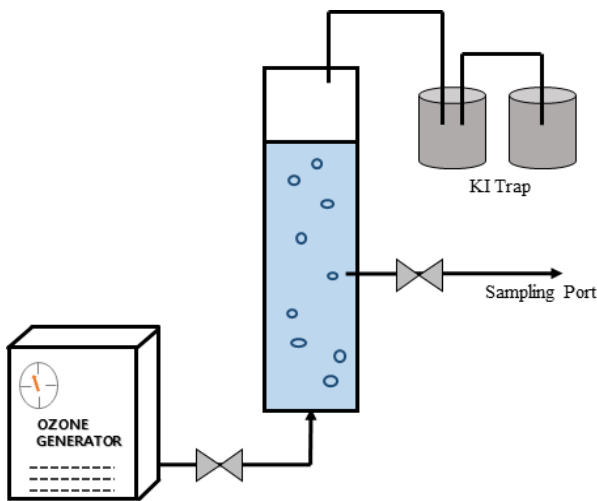


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2.3 오존 농도 측정 및 계산

기체 상태의 오존 측정은 KI 적정법을 이용하였고 용존 된 오존 측정은 Indigo colormetric method를 이용하였다. 주입한 오존 농도는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$C_f(\text{mg/L}) = \frac{(A_1 \times t) - A_2}{V} - C_1 \quad (6)$$

- C_f : 주입 된 오존 농도 (mg-O₃/L)
- C_1 : 잔류 오존 농도 (mg-O₃/L)
- A_1 : 보정된 오존 발생기의 시간 당 오존 발생량 (mg-O₃/min)
- A_2 : 용존되지 않은 오존량 (mg-O₃)
- V : 반응기의 부피 (L)
- t : 오존 발생기 작동 시간 (min)

2.3 수질 분석

원수와 오존처리수는 pH, Fe²⁺, DOC, UV₂₅₄를 분석하였다. pH는 orion dual STAR(Thermo Scientific, USA)를 이용하였다.

Fe²⁺는 UV-Visible Spectrophotometer(DR-6000, Hach, USA)에 내장되어 있는 Hach program Method 8146(1, 10 Phenanthroline Method)을 이용하였다.

DOC는 high temperature combustion method를 사용하는 multi N/C 3100(Analytik jena, Germany)를 이용하였다. UV 흡광도는 254 nm에서 셀 길이가 1 cm인 석영 셀을 이용하여 UV-visible spectrophotometer DR-6000, Hach, USA)를 이용하였다. DOC와 UV 흡광도 측정을 위한 시료는 모두 0.45 μm membrane filter(Milipore, USA)로 여과시킨 후 측정하였다.

2.4 분자량 분획 장치 및 방법

자연유기물질(NOM)의 분자크기 변화를 확인하기 위하여 stirred ultrafiltration cell(Amicon model 8200, Milipore, USA)을 사용하여 분자량 분획을 수행하였고 Fig. 3은 간략한 실험 장치를 보여주고 있다.

직경 63.5 mm인 cellulose acetate 재질의 친수성 한 외여과막을 사용하였으며, PLBC (3,000 Molecular weight cut off(MWCO))의 막을 이용하여, 분자 크기 3,000 Da 이상의 자연유기물질과 3,000 Da 이하의 물질로 분획하였다.

전처리 단계로서 초순수로 24시간 동안 막을 침적 그리고 세정 후 통과시킨 초순수의 DOC를 분석하여 완전히 막이 세정되었는지 확인한 후 사용하였다.

Stirred ultrafiltration cell에 가해진 압력은 50 psig로 일정하게 유지하였고, 시료의 양은 한번 분획에 200 mL를 사용하였고, 100 mL의 시료를 통과시킨 후 분획을 멈췄으며, 통과한 시료와 통과하지 못한 시료를 대상으로 DOC를 측정하여 물질수지를 계산하여 검증하였다.

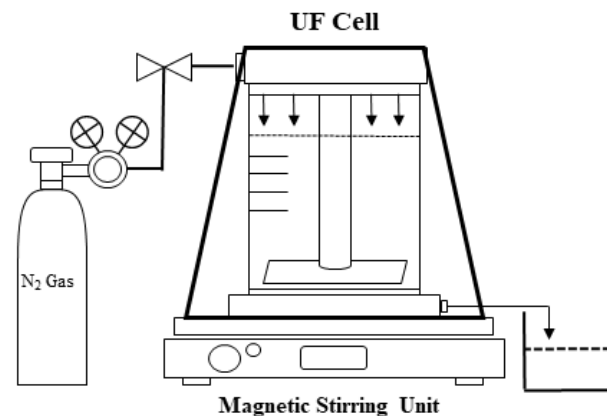


Fig. 3. Schematic design of stirred ultrafiltration cell system.

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

2.5 총트리할로메탄 생성능(Total Trihalomethane Formation Potential(THMFP))평가

2.5.1 표준염소용액 제조

염소 소독에 사용된 용액은 차아염소산나트륨(Sodium hypochlorite 11-14% available chlorine, Alfa Aesar, USA)을 초순수에 희석해 1,000 mg Cl₂/L를 제조하여 사용하였다.

2.5.2 총트리할로메탄(TTHMs)생성 조건

시료에 sodium phosphate monobasic(Sigma-Aldrich, USA)과 sodium phosphate dibasic(Sigma-Aldrich, USA)로 제조한 sodium phosphate buffer를 이용하여 pH를 7로 고정시킨 후 제조한 1,000 mg/L 표준염소용액을 적정량 주입하고 24시간 동안 상온에서 반응 시킨 후 잔류염소가 2~4 mg/L as Cl₂가 되도록 하였다.

용존유기탄소(DOC)의 농도에 따라 염소의 주입량을 다르게 하였는데(Crepeau et al., 2004)의 논문을 참고하였다.

24시간 동안 반응이 끝난 후 잔류염소의 농도는 시료 10 mL에 DPD free chlorine reagent(Hach, USA)를 주입한 후 pocket chlorimeter II(Hach, USA)를 이용하여 확인하였다. 잔류염소 값이 범위 안에 들면 0.1 N의 sodium thiosulfate(Sigma-Aldrich, USA)를 이용하여 탈염소해 반응을 중단하였다.

2.5.3 총트리할로메탄(TTHMs) 분석

총트리할로메탄(TTHMs)의 분석은 GC(Agilent Technologies 6890N, USA)-MS(Agilent Technologies 5975B, USA)를 이용하였으며, 전처리 장비로는 Lumin Purge&Trap Concentrator(Teledyne Tekmar, USA)를 이용하였다. 검정곡선과의 상관계수는 R² = 0.9999였다.

자세한 분석조건은 Table 3에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오존주입에 따른 철 산화 특성

초기 Fe²⁺의 농도가 각각 1, 2, 3, 4, 6 mg/L인 원수에 오존 농도를 각각 1, 2 mg/L로 주입하여 이에 따른 철 산화 및 수질 특성 변화를 측정하였다. 반응시간 1, 5, 10, 20, 30분에 시료를 채취한 후 분석하였다. Fig. 4는 오존 주입에 따른 Fe²⁺와 오존 농도 변화 특성을 나타낸 그래프이다.

오존 농도를 1 mg/L로 주입했을 경우 Fe²⁺ 농도가 1 mg/L와 2 mg/L인 경우에는 반응시간 5분 만에 Fe²⁺이 완전히 산화되었으며, Fe²⁺ 농도가 3 mg/L인 경우에는 반응시간 5분에 약 86%, Fe²⁺의 농도가 4 mg/L인 경우에는 약 78%, Fe²⁺의 농도가 6 mg/L인 경우에는 약 58%의 Fe²⁺이온이 산화된 후 산화속도가 급격히 감소하여 반응시간 30분까지 서서히 산화되는 경향을 나타내었다. 오존 농도 2 mg/L를 주입했을 경우 Fe²⁺ 산화는 반응시간 5분에 초기 Fe²⁺의 농도가 4 mg/L일 때 약 93%, 6 mg/L일 때 약 83%의 Fe²⁺이온이 산화되는 경향을 보였다. 이는 오존 처리는 반응시간 보다는 주입농도의 영향이 더 크며, 최적의 오존 접촉시간은 5분이라는 Sun et al. (1997)의 연구 결과와 일치한다. 철 1 mg/L 산화를 위한 이론적 오존 소비량은 0.43 mg/L(Shin et al., 1996)이다. 산화된 철의 양과 오존 소모량을 비교해보면 이론적인 오존 소비량보다 더 많은 오존이 반응에 소비된 것을 확인할 수 있는데 이는 오존이 철의 산화 뿐 아니라 수중에 존재하는 다양한 유기물질을 산화 시키는데 오존이 사용되기 때문인 것으로 사료된다.

Table 2. Condition of gas chromatography & mass spectrometer

Parameter	Condition	SIM Parameter	m/z
Injection	Split, 10:1	Chloroform	83, 85
Column	HP-5 (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm)	Bromodichloromethane	83, 85, 126.9, 128.9
Carrier Gas	99.9999 % He	Dibromochloromethane	126.9, 128.9, 205.8, 207.7
Gas Flow	1.0 mL/min	Bromoform	170.8, 172.8, 174.8, 249.7, 251.7, 253.7, 255.7
Oven	40 °C (2 min) // 12 °C/min ⁻¹ (10 min) // 300 °C (10 min)	Ionization energy	70 eV

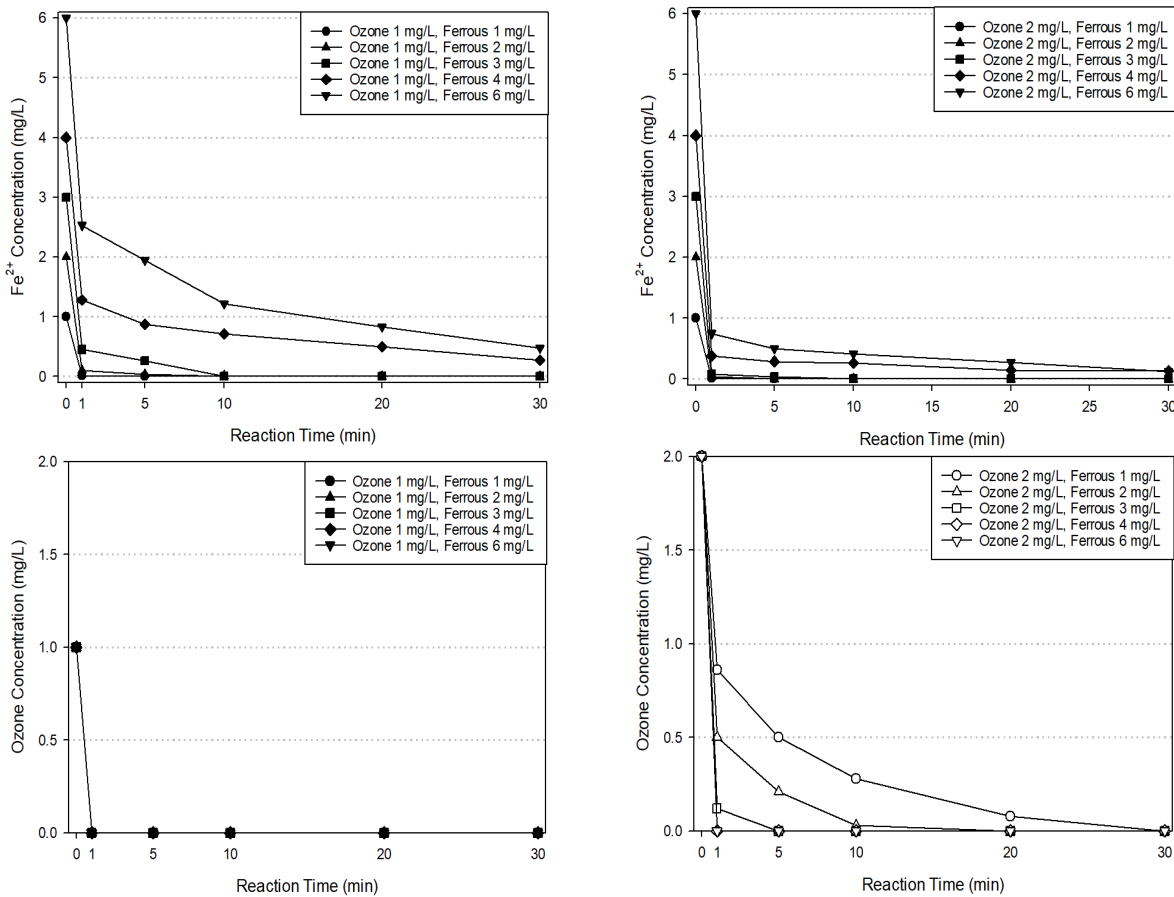


Fig. 4. Degradation of ferrous & ozone by ozonation with various ferrous concentration in raw water.

Table 3. pH values by ozonation with various ferrous concentration in raw water

Ferrous (mg/L)	0	1	2	3	4	6
Ozone 1 mg/L	7.21	7.12	6.99	6.91	6.77	6.66
Ozone 2 mg/L	7.24	7.15	7.01	6.96	6.87	6.70

3.2 오존 주입에 따른 초기 Fe²⁺ 농도 별 DOC 제거율

초기 Fe²⁺ 농도가 각각 1, 2, 3, 4, 6 mg/L인 원수에 오존 농도를 각각 1, 2 mg/L로 주입한 후 오존 주입에 따른 초기 Fe²⁺ 농도 별 DOC 제거율 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

오존 농도를 1 mg/L로 주입한 경우 약 11%의 DOC 제거율을 나타냈고, 오존 농도가 2 mg/L일 때 약 12%의 DOC 제거율을 나타내었다. 오존 농도를 2배 주입하였지만, DOC 제거율에는 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 Fe²⁺ 농도 증가에 따른 DOC 제거율을 보면 오존 농도 1 mg/L를 주입했을 경우 반응시간 30분을 기

준으로 Fe²⁺ 농도가 1 mg/L일 때 DOC 제거율이 약 15%, Fe²⁺ 농도가 2 mg/L일 때 약 18%, Fe²⁺ 농도가 3 mg/L일 때 약 25%, Fe²⁺ 농도가 4 mg/L일 때 약 28%, Fe²⁺ 농도가 6 mg/L일 때 약 29%로 초기 Fe²⁺ 농도가 높아질수록 DOC 제거율이 증가하는 경향을 보였다. 오존 2 mg/L를 주입했을 경우에도 오존 1 mg/L를 주입하였을 때와 유사한 DOC 제거 경향을 나타내었다. Chandrakanth and Amy (1996)은 철이나 망간 같은 무기이온의 존재 하의 산화처리는 응집제의 생성으로 이어지고, 유기물 입자와의 충돌에 의한 공침으로 인해 자연유기물질이 제거된다고 보고하고 있다. 오존 산화 처리 시 초기 Fe²⁺이온 농도가 높을수록 더 많은

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

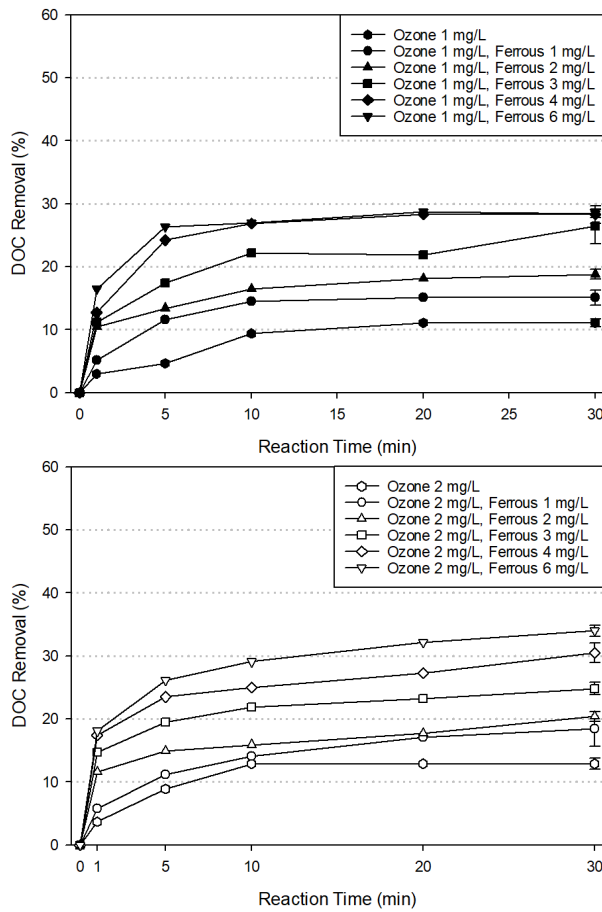
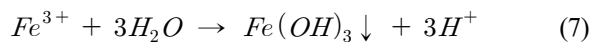


Fig. 5. DOC removal by ozonation with various ferrous concentration in raw water.

Fe³⁺가 생성되고 Fe³⁺는 아래와 같은 반응에 의해 Fe(OH)₃로 전환된다.



Fe³⁺의 증가는 결과적으로 더 많은 Fe(OH)₃와 H⁺의 생성으로 연결되어 pH 감소가 커지고, Fe(OH)₃와 공침으로 제거되는 자연유기물질이 많아지기 때문에 DOC 제거율이 증가하는 것으로 판단된다. (Penhchao et al., 2016)

3.3 오존 주입에 따른 초기 Fe²⁺ 농도 별 분자크기분포 특성

초기 Fe²⁺ 농도가 각각 1, 2, 3, 4, 6 mg/L인 원수에 오존 농도를 각각 1, 2 mg/L로 주입한 후 오존 주입에 따른 초기 Fe²⁺ 농도 별 자연유기물질 분자크기분포

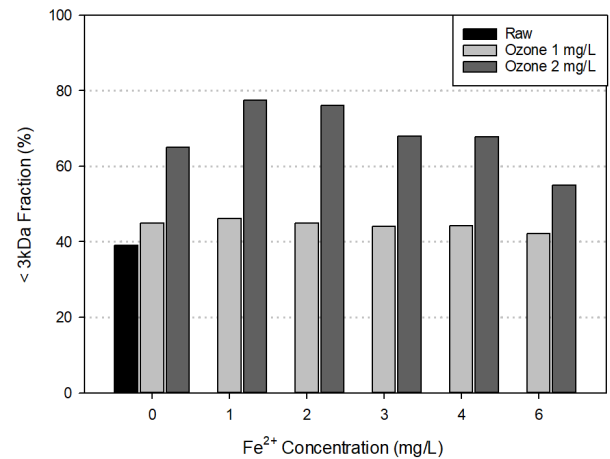
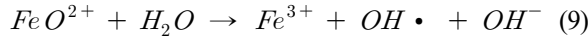
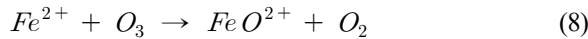


Fig. 6. Lower 3k Da fraction by ozonation with various ferrous concentration in raw water.

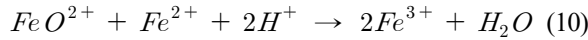
변화를 측정하였다. Fig. 6은 분자크기 3,000 Da 이하인 자연유기물질의 비율을 나타낸 그래프이다.

분자크기 3,000 Da 이하의 자연유기물질 비율은 원수가 약 39%였으며, 오존 농도 1 mg/L를 주입하였을 때 약 45%로 약간 증가하였다가 오존 농도 2 mg/L를 주입하였을 때 약 65%로 증가하는 것으로 나타났다. 오존 주입 농도를 1 mg/L에서 2 mg/L로 증가시켰을 때 DOC 제거율은 차이가 없었지만 3,000 Da 이하의 자연유기물질 비율이 20% 증가하는 것으로 보아 오존 주입량의 증가가 자연유기물질의 완전한 제거에는 큰 영향을 주지 못하지만, 분자가 큰 자연유기물질을 작게 산화시키는데 효과적인 것으로 판단되며, Noh et al. (2002)의 연구결과와 일치한다.

오존 농도를 동일하게 주입했을 때 Fe²⁺ 농도 증가에 따른 3,000 Da 이하의 자연유기물질 비율을 보면 오존 농도 1 mg/L를 주입했을 경우 초기 Fe²⁺ 농도 변화에 따른 3,000 Da 이하의 자연유기물질 비율 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 오존 농도 2 mg/L를 주입했을 경우 초기 Fe²⁺ 농도가 1 mg/L일 때 약 77%, Fe²⁺ 농도가 2 mg/L일 때 약 76%로 오존 농도 2 mg/L만 주입하였을 때보다 약 11~12%증가하였다가 초기 Fe²⁺ 농도가 3 mg/L일 때 약 68%, Fe²⁺ 농도가 4 mg/L일 때 약 67%, Fe²⁺ 농도가 6 mg/L일 때 약 55%로 감소하는 것으로 나타났다. Jacek and Barbara (2010)에 따르면 오존 처리 시 Fe²⁺이온이 존재하면 아래와 같은 반응에 의해 수산화 라디칼이 생성된다고 보고하고 있다.



그러나 너무 많은 양의 Fe^{2+} 이온이 존재하면 라디칼 중간체를 형성하지 못하고 아래와 같은 반응에 의해 즉시 Fe^{3+} 로 산화된다고 보고하였다.



오존 처리 시 적정량의 Fe^{2+} 이온이 존재할 경우 Fe^{2+} 이온이 오존을 분해하는 촉매 작용을 하여 수산화 라디칼이 생성되기 때문에 오존에 의한 산화뿐만 아니라 Fe^{2+} 의 촉매 작용에 의해 생성된 수산화 라디칼에 의한 자연유기물질 산화 때문에 3,000 Da 이하의 자연유기물질 비율이 증가했다가 Fe^{2+} 농도가 높아지면 라디칼 중간체를 형성하지 못하고 Fe^{3+} 로 산화되기 때문에 3,000 Da 이하의 자연유기물질 비율이 다시 감소하는 것으로 사료된다.

3.4 초기 Fe^{2+} 농도 별 오존 주입에 따른 SUVA 제거율 변화

Fig. 7은 초기 Fe^{2+} 농도가 각각 1, 2, 3, 4, 6 mg/L인 원수에 오존 농도를 1, 2 mg/L로 주입한 후 오존 주입에 따른 초기 Fe^{2+} 농도 별 SUVA 제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

오존 농도 1 mg/L를 주입 하였을 때 SUVA 값은 반응 30분에 약 40% 감소하였고, 오존 농도 2 mg/L를 주입 하였을 때 약 61% 감소하는 것으로 나타났다. 이는 오존 처리를 할 경우 오존에 의해 분자량이 큰 자연유기물질들이 산화되며 친수성 자연유기물질로 특성이 변화되기 때문으로 판단되고, SUVA값은 자연유기물질의 분자량과 상관관계가 있으며(Chin et al., 1994) 상대적으로 분자량이 작은 범위에서 이중결합 또는 방향족 물질의 함량이 낮으므로 SUVA 값이 작아진다(Hong et al., 2003)는 연구 결과와 일치한다.

오존 농도를 동일하게 주입했을 때 Fe^{2+} 농도 증가에 따른 SUVA 제거율의 변화를 보면 오존 농도 1 mg/L를 주입했을 경우 Fe^{2+} 농도가 높을수록 SUVA 제거율이 점점 감소해 Fe^{2+} 의 농도가 6 mg/L일 때는 원수의 SUVA 값과 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 대부분의 오존이 Fe^{2+} 의 산화에 소모되기 때문에

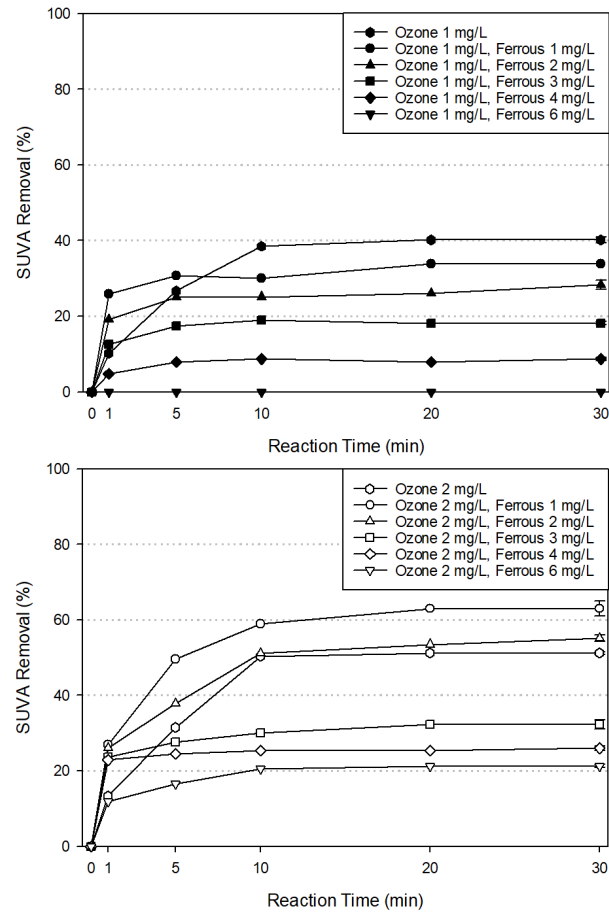


Fig. 7. SUVA removal by ozonation with various ferrous concentration in raw water.

오존이 자연유기물질을 산화시키지 못해 초기 Fe^{2+} 농도가 높아질수록 SUVA 제거율이 감소하는 것으로 판단된다. 오존 농도 2 mg/L, Fe^{2+} 농도 1 mg/L를 주입했을 때는 오존 농도 2 mg/L만 주입했을 때보다 초기 SUVA 감소 속도도 빠르고 최종적으로 더 높은 SUVA 제거율을 보이는데 Fe^{2+} 이 오존을 분해하는 촉매작용을 하여 수산화 라디칼을 생성하고, 생성된 수산화라디칼은 오존보다 산화속도가 빠르기 때문에 초기 SUVA 감소속도가 오존만 주입했을 때보다 빠르게 나타나는 것으로 사료된다.

3.3 트리할로메탄 생성능(THMFP)

Fe^{2+} 농도가 각각 1, 2, 3, 4, 6 mg/L인 원수에 오존 농도를 각각 1, 2 mg/L로 주입한 후 오존 주입에 따른 초기 Fe^{2+} 농도 별 THMFP 제거율을 Fig. 8에 나타내었다.

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

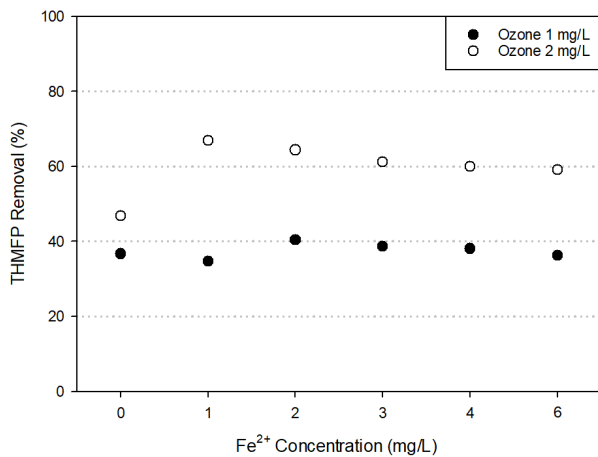


Fig. 8. THMFP removal by ozonation with various ferrous concentration in raw water.

오존 농도 1 mg/L를 주입하였을 때 THMFP 제거율은 약 36% 이었다. 그러나 초기 Fe²⁺ 농도가 1 mg/L일 때 제거율이 약 34%, Fe²⁺ 농도가 6 mg/L일 때 제거율이 약 36%, Fe²⁺ 농도에 관계없이 유사한 THMFP 제거율을 보였다. 오존 농도 2 mg/L를 주입하였을 때의 THMFP 제거율은 약 47%로 오존 1 mg/L를 주입하였을 때보다 높게 나타났으며, 초기 Fe²⁺ 농도가 1 mg/L일 때 제거율이 약 67%로 오존 2 mg/L만 주입했을 때보다 높게 나타났다가 초기 Fe²⁺ 농도가 증가할수록 THMFP 제거율이 감소하는 경향을 보여, 최종적으로 초기 Fe²⁺ 농도가 6 mg/L일 때 약 59%의 제거율을 나타냈다. 오존 농도 2 mg/L, Fe²⁺ 농도가 1 mg/L일 때 THMFP 제거율이 증가하는 이유는 Fe²⁺에 의한 촉매 작용에 의해 수산화라디칼이 생성되어 THMs 생성 원인 물질을 산화시키고, Fe²⁺ 산화에 의해 생성된 Fe(OH)₃와의 응집 침전으로 인해 제거되는 자연유기물질이 많아지기 때문에 최종적으로 THMFP 제거율이 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 9에는 오존 처리수의 단위 DOC(mg/L)당 생성되는 TTHM(ug/L)을 나타내고 있다. 원수의 TTHM/DOC는 약 28 ug/mg이었으며, 오존 농도 1 mg/L를 주입하였을 때 약 20 ug/mg, 오존 농도 2 mg/L를 주입하였을 때 약 17 ug/mg으로 오존 주입 농도가 증가할수록 TTHM/DOC 또한 감소하는 경향을 보였다. 이는 오존 처리에 의해 소수성 성분이 친수성 성분으로 전환되어 친수성 유기물질의 농도가 높아져서 TTHM/DOC가 감소한 것으로 판단된다. 이는 Ritchelita et al. (2000)이 보고한 친수성 유기물질보다 소수성 유기물질의

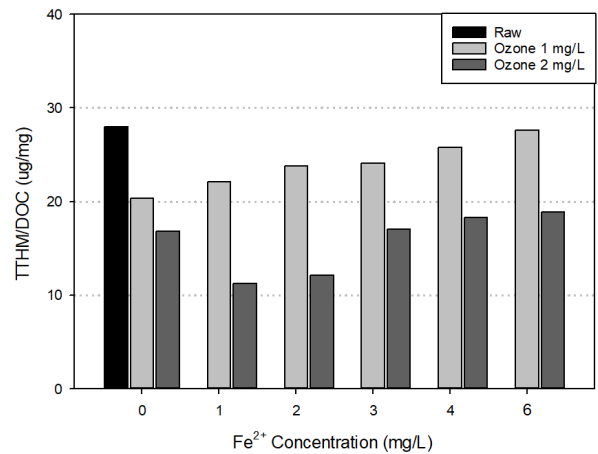


Fig. 9. TTHM/DOC by ozonation with various ferrous concentration in raw water.

THMFP가 높게 나타난다는 결론과 일치한다. 오존 농도 1 mg/L를 주입하였을 때는 오존 단독 처리할 때보다 Fe²⁺가 존재할 때 TTHM/DOC가 높게 나타났으며, 초기 Fe²⁺의 농도가 높아질수록 TTHM/DOC 또한 증가하는 경향을 보여 초기 Fe²⁺의 농도가 6 mg/L 일 때 TTHM/DOC는 약 27 ug/mg으로 원수의 TTHM/DOC와 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 대부분의 오존이 Fe²⁺를 산화시키는데 사용되어 유기물질을 거의 산화시키지 못하기 때문에 TTHM/DOC는 높아지는 것으로 판단된다. 오존 농도 2 mg/L를 주입하였을 때는 Fe²⁺가 존재할 때 TTHM/DOC가 낮게 나타났으며, Fe²⁺ 농도 1 mg/L일 때 TTHM/DOC가 약 11 ug/mg으로 감소하였다가 Fe²⁺ 농도가 높아질수록 TTHM/DOC 또한 높아져 최종적으로 Fe²⁺ 농도가 6 mg/L일 때 TTHM/DOC가 약 18 ug/mg으로 나타났다. 오존 처리 시 적정량의 Fe²⁺가 존재하면 촉매 작용을 하여 수산화 라디칼을 생성하게 된다. 생성된 수산화 라디칼은 오존이 산화시키지 못하는 난분해성 유기물을 산화시키기 때문에 TTHM/DOC가 감소한 것으로 보인다. 그러나 과량의 Fe²⁺가 존재할 경우 생성되는 수산화 라디칼이 감소하고, 철의 산화에 사용되는 오존이 많아져 상대적으로 유기물질 산화가 감소하기 때문에 TTHM/DOC가 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 초기 Fe²⁺ 농도를 각각 1, 2, 3, 4, 6 mg/L



로 맞춘 원수에 오존 농도를 각각 1, 2 mg/L로 주입한 후 철 산화 및 자연유기물질 제거 특성과 트리할로메탄 생성능에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 오존에 의한 Fe^{2+} 산화 특성은 반응시간 보다는 주입 농도에 더 큰 영향을 받았으며, 오존 소모량은 수중에 존재하는 다른 무기물질 및 유기물질의 영향으로 이론적 소모량보다 많았다. 철 산화를 위한 최적의 오존 접촉시간은 5분으로 나타났다.

(2) 오존에 의한 DOC 제거 특성은 오존 주입 농도를 1 mg/L에서 2 mg/L로 증가시켰을 때는 큰 차이가 나타나지 않았으나, 주입한 오존 농도에 상관없이 초기 Fe^{2+} 농도가 높을수록 증가하는 경향을 보였다.

(3) 오존 산화 시 적정량의 Fe^{2+} 는 오존 분해의 촉매 작용을 해 수산화 라디칼의 생성을 증가시켜 자연유기물질의 산화에 효과적이지만, 과량의 Fe^{2+} 는 라디칼 중간체 생성의 역할을 하지 못하고 오히려 오존이 Fe^{2+} 의 산화에 사용되어 효과적으로 자연유기물질을 산화시키지 못하는 것을 알 수 있었다. 오존 처리 시 Fe^{2+} 의 촉매 효과를 위한 적절한 주입량에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

(4) THMFP는 원수보다 오존 처리를 하였을 때 감소하는 것으로 나타났으며, 오존 농도 1 mg/L를 주입하였을 때 Fe^{2+} 농도 증가에 따라 TTHM/DOC가 점점 증가하는 것으로 나타났다. 또한 오존 농도 2 mg/L를 주입하였을 경우 Fe^{2+} 가 1 mg/L 존재할 때 THMFP 제거율이 증가하는 것을 알 수 있었는데, $Fe(OH)_3$ 와의 침전에 의한 자연유기물질의 농도 감소와 수산화 라디칼 생성에 의한 유기물질 산화 때문인 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 2019년도 숭실대학교 교내연구비 지원에 의한 연구입니다.

References

Brookman, R. (2010). Controlling Bromate Formation by Conventional and Innovative Titanium Dioxide Photocatalysis(M.S. Thesis), Dalhousie University, Nova Scotia, Canada.

- Camel, V. and Bermond, A. (1998). The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Water Res.*, 32, 3208-3222.
- Carroll, T., King, S., Gray, S.R., Bolto, B.A. and Booker, N.A. (2000). The fouling of microfiltration membrane by NOM after coagulation treatment, *Water Res.*, 34(11), 2861-2868.
- Chandranth, M.S. and Amy, G.L. (1996). Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particles coated with natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 30(2), 431-443.
- Chin, Y.P., Aiken, G. and O'Loughlin, E. (1994). Molecular weight, polydispersivity and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 28(11), 1853.
- Crepeau, K.L., Fram, M.S. and Bush, Noel, U.S. Geological Survey. (2004). Method of analysis by the U.S. geological survey california district sacramento laboratory-determination of trihalomethane formation potential, method validation, and quality-control practices, U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 2004-5003, 21.
- Farvardin, M.R. and Collins, A.G. (1989). Preozonation as and aid in the coagulation on humic substances-optimum preozonation dose, *Water Res.*, 23, 307-316.
- Glaze, W.H. and Kang, J.W. (1988). Advance oxidation process for treating groundwater contaminated with TEC and PCE: Laboratory studies, *J. Am. Water Work Assoc.*, 88(5), 57-63.
- Hong anh Duong, Michael Berg, Minh Hang Hoang, Hung Viet Pham, Herve Gallard, Walter Giger and Urs von Gunten. (2003). Trihalomethane formation by chlorination of ammonium and bromide containing groundwater in water supplies of Hanoi Vietnam, *Water Res.*, 37, 3242-3252.
- Hong, S.H. and Jackson, Jennifer L. (1997). Characterizing GAC breakthrough of natural organic matter on molecular size fractions by ultrafiltration, *J. Eng. Educ. Res.*, 19, 661-670.
- Jae Soon Noh, Hee Jong Son, Eun Ju Park, Young Do Hwang, Pan Se Shin, Lim Seok Kang and Gi Jae Joo. (2002) *J. of Korean Soc. Environ. Eng.*, 24(12), 2075-2087
- Jacek Nawrocki and Barbara Kasprzyk-Hordern. (2010). The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, *Appl. Catal. B : Environ.*, 99, 27-42.
- Kim, D.G. and Hong, S.K. (2012). Evaluation of removal characteristics of taste and odor causing compounds and organic matters using ozone/granular activated carbon (O3/GAC) process, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 26, 237-247.

pp. 413-420

pp. 421-428

pp. 429-436

pp. 437-446

pp. 447-456

pp. 457-467

pp. 469-480

pp. 481-489

- Leenheer, J.A. and Croue, J.P. (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 18-26.
- Marcelo L. Wilde, Sheila Montipo and Ayrton F. Martins. (2014). Degradation of β -blocker in hospital wastewater by means of ozonation and Fe^{2+} /ozonation, *Water Res.*, 48, 280-295.
- Pengchao Xie, Yiqun Chen, Jun Ma, Xiang Zhang, Jing Zou and Zongping Wang. (2016). A mini review of preoxidation to improve coagulation, *Chemosphere*, 155, 550-563.
- R. Gracia., J.L. Aragues and J.L. Ovelleiro (1998). Mn (II)-Catalysed ozonation of Raw EBRO River Water and its ozonation by-products, *Water Res.*, 32, 57-62.
- Ritchelita P. Galapate, Aloysius U. Baes and Mitsumasa okada. (2000). Transformation of dissolved organic matter during ozonation: Effects on trihalomethane formation potential, *Water Res.*, 35(9), 2201-2206.
- Sun, C.W., Woo, D.S. and Nam, S.H. (1997). Removal characteristics of iron, manganese and organics in ground water using ozonation, *J. Environ. Sanit. Eng.*, 12(2), 43-49.
- Tyre, B.W., Watts, R.J. and Watts, G.C. (1991). Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide, *J. Environ. Quality.*, 20, 832-838.
- Ham, Y.W., Ju, Y.G., Oh, H.K., Lee, B.W. Kim, H.K. and Shin, C.W. (1996). A Study on the Iron, Manganese and Organics Removal in Ground Water Using Ozonation, Master's thesis, Kunkook University, Seoul, Korea, 15-17.